

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-535422

(P2002-535422A)

(43)公表日 平成14年10月22日 (2002. 10. 22)

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>2</sup> (参考)
C 0 8 J 7/00	3 0 2	C 0 8 J 7/00	3 0 2 2 H 1 1 1
	C E Q		C E Q 4 E 0 6 8
B 2 3 K 26/00		B 2 3 K 26/00	B 4 F 0 7 3
B 2 9 D 30/00		B 2 9 D 30/00	4 F 2 1 2
B 4 1 M 5/26		B 4 4 C 1/22	B
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁) 最終頁に統ぐ			

(21)出願番号	特願2000-594652(P2000-594652)
(86) (22)出願日	平成12年1月17日(2000.1.17)
(85)翻訳文提出日	平成13年7月19日(2001.7.19)
(86)国際出願番号	P C T / E P 0 0 / 0 0 3 2 7
(87)国際公開番号	W O 0 0 / 4 3 2 1 3
(87)国際公開日	平成12年7月27日(2000.7.27)
(31)優先権主張番号	9 9 / 0 0 6 7 7
(32)優先日	平成11年1月20日(1999.1.20)
(33)優先権主張国	フランス (F R)
(81)指定国	E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, K R, U S

(71)出願人	ソシエテ ド テクノロジー ミュラン フランス エフ-63000 クレルモン フ エラン リュ- ブレッシュ 23
(71)出願人	ミュラン ルシェルシユ エ テクニ- ク ソシエテ アノニム スイス ツェーハー-1763 グランジュ バ コ ルート ルイ ブレイユ 10 エ 12
(72)発明者	ボワソン モニク フランス エフ-63100 クレルモン-フ エラン リュ- ド マリントラ 23
(74)代理人	弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 マーキング方法及びレーザーでマークを付ける事の出来る製品

(57)【要約】

ゴム製品の暗色又は黒色表面上に、少なくとも二種の異なる色で形成され且つ対比する着色パターンをマーキングすることから成るマーキング方法が開示される。本発明方法は、初期の色を持つ組成物を与える為の少なくとも一種のエラストマー、少なくとも二種の異なる明るく着色する着色剤から成る明るく着色されたゴム組成物を調製する工程、それに統いて、ゴム組成物の初期の色を暗色化又はマスクする為に、暗色又は黒色マスキング剤の一定量を着色組成物に混入する工程を含む。マーキング方法は、パターンの第一の着色部分を創り出す為の適当な特性を有する第一レーザービームと、パターンの第二の着色部分を創り出す為の適当な特性を有する第二レーザービームとの相互作用から成る。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】少なくとも一つの暗色又は黒色表面を備えたゴム製品に、前記製品と対比する少なくとも二種の異なる色で形成されるパターンを創り出す為のマッキング方法であって、

(1)マークが付けられる表面の少なくとも一部を形成する方法で該製品を製造する為に使用できる明るい色で着色されたゴム組成物を調製する工程であって、前記組成物が少なくとも一種のエラストマーと、混合後に前記組成物にその初期の色を与える、異なる明るい色の少なくとも二種の着色剤を有する工程、

(2)先に得られた組成物中に、エラストマーの100部当り15質量部未満の量の暗色又は黒色マッキング剤を混入して、該ゴム組成物の初期の色を暗色化又はマスクする工程、

(3)少なくとも前記の暗色又は黒色ゴム組成物を有する製品を構築又は成形する工程、

(4)該マッキング剤との相互作用の為の適当な波長のパルスビームを供給するレーザーの手段によってマークが付けられる製品の表面にパターンの第一の部分を創り出す工程であって、得られる前記パターンが明るい色を有し、該製品の隣接表面の暗色又は黒色と対比するものであり、前記色が、着色剤のブレンドから得られる色と実質的に同じである工程、

(5)該パターンの第一の部分に、先の工程で得られたパターンの部分の色とは異なる色のパターンの第二の部分を、第一工程後に材料中に存在する着色剤の一種との相互作用の為の適当な波長のパルスビームを供給するレーザーの手段によって創り出す工程、

を有する事を特徴とする方法。

【請求項2】明るい着色剤の少なくとも一種が、次の充填剤：シリカ、アルミニウム、クレー、アルミニウム及び／又はマグネシウム水和物及び酸化物、ベントナイト、タルク、チョーク、カオリン及び酸化チタンから選ばれる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】着色剤が、異なる波長を有する感光性顔料であり、黒色以外の色である、請求項1に記載の方法。

【請求項4】暗色又は黒色マスキング剤が、次の充填剤：カーボンブラック及び暗色又は黒色無機顔料から選ばれる、請求項1～3の何れか一項に記載の方法。

【請求項5】マークが付けられるゴム組成物が、タイヤの表面上に創られたパターンの色の保護と安定性を高める為に少なくとも一種の耐光酸化剤を、又有する、請求項1～4の何れか一項に記載の方法。

【請求項6】レーザービームの波長が200nmと1064nmの間にある様に選ばれる、請求項1～5の何れか一項に記載の方法。

【請求項7】レーザーのパルス時間が300ナノ秒と数十ナノ秒の間にある様に選ばれる、請求項1～6の何れか一項に記載の方法。

【請求項8】ゴム製品、特にタイヤであって、その表面の一つに、加硫後に前記製品の暗色又は黒色と対比する少なくとも一つの着色マーキングを有する製品で、前記着色マーキングが、以下の工程を有する方法によって製造できる事を特徴する製品。

(1) マークが付けられる表面の少なくとも一部を形成する方法で該製品を製造する為に使用できる明るい色で着色されたゴム組成物を調製する工程であって、前記組成物が少なくとも一種のエラストマーと、混合後に前記組成物にその初期の色を与える、異なる明るい色の少なくとも二種の着色剤を有する工程、

(2) 先に得られた組成物中に、15ppc未満の量の暗色又は黒色マスキング剤を混入して、該ゴム組成物の初期の色を暗色化及び／又はマスクする工程、

(3) 少なくとも該組成物を有する製品を構築又は成形する工程、

(4) 該マスキング剤との相互作用の為の適当な波長とパルス時間のパルスビームを供給するレーザーの手段によってマークが付けられる製品の表面にパターンの第一の部分を創り出す工程であって、得られる前記パターンが、着色剤のブレンドから得られる色を実質的に有し、この色が該製品の隣接表面の暗色又は黒色と対比するものである工程、

(5) 該パターンの第一の部分に、先の工程で得られたパターンの部分の色とは異なる色のパターンの第二の部分を、第一工程後に材料中に存在する着色剤の一種との相互作用の為の適当な波長とパルス時間のパルスビームを供給するレーザーの手段によって創り出す工程。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (発明の分野)

本発明は、ゴム製品、特にタイヤの暗色又は黒色表面に少なくとも二種の対比する色によって形成されるパターンをマーキングする方法に関し、前記方法はパルス操作でレーザーを使用する。本発明は、又、ゴムを基体とした製品で且つパルス操作でレーザーを使用するマーキング方法を使用して創り出される着色マーキングを有する製品に関する。

## (発明の背景)

その色が、タイヤの黒色表面の初期の色と異なりそれと対比する予め決められたパターンでタイヤ表面にマーキングを創り出す為に、例えば、米国特許第5,478,426号明細書から、黒色タイヤの製造中に、前記表面の近傍に黒色以外の色のゴム層を位置づけし、それを黒色ゴムの層でカバーし、次いで、金型内で前記タイヤの成形と加硫を行うことは公知である。下のゴム層の色を有するパターンを見せる為に、被覆層は、その全体の厚さにわたって、前記パターンに関して除去される。外側層の除去はレーザービームの手段で行われる。

## 【0002】

レーザーの手段によるこのタイヤの表面に着色パターンを創り出す方法は、被覆ゴムの固定され且つ予め決められた厚さを除去する為に制限される。例えば、米国特許第5,478,426号明細書では、被覆ゴムとして、下のゴム層混合物よりもレーザー放射線に対して高い感応性を有するゴム混合物である組成物を使用することが提案されている。

然しながら、このタイヤの成形は、成形力の作用の下でゴム混合物の様々な動き及び、ゴム混合物を軟化させる前記混合物の温度の増加によって行われる。これらの動きは、更に、前記タイヤの外側表面上に浮彫りに形成されたパターンを成形することによって高められる。成形操作によるこれらの動きの結果は、タイヤの外側表面について測定される様に、異なる色の混合物の間の共通界面の位置が、大きい或いは少ない範囲に変動し得ると言うことである。十分な着色パターンを得る為には、レーザービームで複数の通過帯域を造ることがしばしば必要と

されることとなる。若し着色帯が最初の通過帯域の後で見えない場合は、第二或いは第三の通過帯域さえ必要である。

#### 【0003】

一方、表面混合物の厚味部分は大小の深さで除去され、これが時間の経過で、このゴム混合物の相対的に苛酷な局部疲労の原因になるので、この方法はタイヤの表面に逆効果を持つ。

この方法は、位置づけされる為の異なる色の複数のゴム混合物を必要とするので費用が掛かり、更に、除去される為のゴム混合物の大小の厚味を必要とするので極めてエネルギー集約方法である。又、異なる色の少なくとも二つの部分で形成されるパターンを造り出す為には、着色混合物が互いに極めて正確に配置されていない限り、この方法を使用することは実質的に不可能である。

EP特許出願0327508は、レーザーを使用して有機物質を刻み込む方法であって、前記物質の組成物中に、色を除去し且つレーザー放射線に対して感光性である少なくとも一種の補助剤及び、色を除去せず且つ感光性に劣る、顔料の役割を果たし、その色がレーザーに暴露後に所望のパターンで見える様になる化合物を混入することから成る方法を開示している。色を除去する感光性補助剤についてのレーザーの作用は、前記補助剤の退色をもたらし、次いで、レーザーに感応しない化合物の色を示すこととなる。

#### 【0004】

この方法は、開示された先の方法に比べてマークが付けられる対象物の表面を駄目にしないが、然しながら、少なくとも二種の異なる色で形成されるパターンを創り出す為には、色を除去する少なくとも二種の感光性補助剤、例えば、アゾ又はインダンスレン顔料の存在を必要とする。これらの補助剤は極めて高価であり、本願出願時においては、これらの製品は、タイヤ工業で通常使用される充填剤、例えばカーボンブラックの殆ど100倍であった。

#### (発明の開示)

本発明の目的は、既に述べられた方法に付随する欠点を有せず且つ、例えば、マークを付けられる製品の表面の状態に明らかな劣化を起させずに、ゴム製品の表面に少なくとも二種の異なる色で形成される着色パターンをレーザーでマーキ

ングする方法を見出すことにある。

本発明方法は、特に、その表面上に少なくとも一つのゴム組成物を有するタイヤ又は製品の表面に創り出されるマーキングを可能とし、このマーキングは少なくとも二種の異なる色によって形成されるパターンを含み、前記色は、裸視で目に見える物質を除去すること無しに（従って、その表面の状態に逆効果を持つこと無しに）前記タイヤ又は製品の初期の表面の暗色又は黒色と対比するものである。本発明方法は、色を除去する感光性顔料の使用に頼ることを必要としない。

#### 【0005】

この目的の為に、マーキングの為の暗色又は黒色表面を有するゴム製品上に異なる色の少なくとも二つの部分で形成されたパターンをマーキングする為の方法は、次の工程を有する：

- (1) マークが付けられる表面の少なくとも一部を形成する方法で該製品を製造する為に使用できる明るい色で着色されたゴム組成物を調製する工程であって、前記組成物が少なくとも一種のエラストマーと、混合後に前記組成物にその初期の色を与える、異なる明るい色の少なくとも二種の着色剤を有する工程、
- (2) 先に得られた組成物中に、15 p p c（即ち、エラストマーの100部当たり15質量部）未満の量の暗色又は黒色マスキング剤を混入して、該ゴム組成物の初期の色を暗色化又はマスクする工程、
- (3) その表面に少なくとも該暗色又は黒色ゴム組成物を有する製品を構築又は成形する工程、
- (4) 該マスキング剤との相互作用の為の適当な特性のパルスビームを供給するレーザーの手段によってマークが付けられる製品の表面にパターンの第一の部分を創り出す工程であって、得られる前記パターンが明るい色を有し、該製品の隣接表面の暗色又は黒色と対比するものである（この色は、着色剤のブレンドから得られる色に実質的に相当する）工程、
- (5) 該パターンの第一の部分に、先の工程で得られたパターンの部分の色とは異なる色のパターンの第二の部分を、第一工程後に材料中に存在する着色剤の一種との相互作用の為の適当な特性のパルスビームを供給するレーザーの手段によって創り出す工程。

## 【0006】

この方法のこの最後の操作は、勿論、得られた初期の二つの色とは異なる色の其の他のパターン部分を見せる為に繰返されても良い。この為に必要なことは、適當な数の異なる色の着色剤を初期の組成物に導入することである。

マスキング剤との、或いは着色剤との相互作用に対して適當な特性のパルスビームとは、例えば、周波数倍器を有し且つ、前記マスキング剤又は着色剤と相互作用してそれを選択的に除去する為に適當なパルス時間の一連のパルスを供給できるYAGタイプのレーザーの手段によって得られるビームである。これらのパルス時間は、好ましくは、300ナノ秒と数十ナノ秒の間にある様に選択される。

明るい色の着色剤とは、本質的に黒色とは異なる色を有し且つ、前記着色剤を抽出するのに適當な周波数／パルス時間／波長に関して特別の性質を有するパルスを供給するビームと相互作用することの出来る着色剤である。

## 【0007】

明るい色で着色されたゴム組成物とは、白色組成物又は明るい色の少なくとも二種の着色剤で着色された組成物、即ち、本質的に黒色ではない色の組成物である。この組成物は、それ自身白色又は着色された少なくとも一種の充填剤、特に、シリカで強化されていても良く、この種の組成物はタイヤの製造で使用する事が出来る。

好ましくは、タイヤの製造の為には、エラストマー、即ち「ジエン」ゴム、即ち、公知の方法において、少なくとも部分的に（即ち、ホモポリマー又はコポリマー）ジエンモノマー（モノマーは、共役又は別の炭素-炭素結合を持つ）から得られるエラストマーが使用される。

マスキング剤とは、例えば、次の充填剤：カーボンブラック又は暗色又は黒色無機顔料から選ばれる暗色又は黒色着色剤である。このマスキング剤は、組成物の初期の色を、使用されるマスキング剤の割合によって、大きな或いは小さな範囲にそれを暗色化することによって、或いは、それを黒色化することによって変更する機能を有する。

## 【0008】

従つて、驚くべき事に、そして予期せぬ事に、少なくとも二種の異なる着色剤を有する組成物中に黒色又は暗色マスキング剤の少ない量で且つ調節された量を導入することが、前記組成物を暗色化することによって、或いは、全体に黒色化することによって前記組成物の初期の色を変更するにも拘わらず、ゴム製品、例えばタイヤの製造に使用できるゴム組成物とすることを見出した。前記ゴム組成物は、前記組成物の暗色又は黒色とは異なる複数の異なる色によって形成される少なくとも一つのパターンを得る為に、パルス操作で使用されるレーザー放射線源でマークすることの出来る利点を有する。

初期のレーザー放射線の作用の下では、ゴム組成物の色を明るくさせ且つ、このマスキング剤を欠いている前記ゴム組成物の初期の色に多かれ少なかれ近い色を得る効果を有するゴム組成物中の黒色／暗色マスキング剤の量は、局的に減少される。

前記ゴム組成物の初期の色に多かれ少なかれ近い色とは、得られるパターンの色が、異なる着色剤のブレンドで得られる前記初期の色の陰影、即ち、多かれ少なかれ明るいか或いは暗いがいずれの場合においても、裸視で見ることの出来るゴム混合物の暗色（明るい着色剤と暗色／黒色マスキング剤とのブレンドの結果）と十分に対比する色と理解される。

#### 【0009】

15 p p c の量（即ち、エラストマー 100 部当りマスキング剤 15 質量部）を超えると、パルス操作で使用されるレーザービームの手段で、十分な対比を以ってゴム組成物の初期の色を十分に見せることが不可能となることが分かった。

0.2 p p c 以下のマスキング剤の量では、見ることの出来る十分な対比を有するパターンをパルスレーザーの手段により得る方法においてはゴム組成物の初期の色を十分にマスクすることが一般的に不可能である。

本発明方法は、夫々の段階において、特に、レーザービームによって供給されるエネルギー、パルスの周波数及び製品の表面にわたって前記ビームを走査させる速度（これらの異なるパラメーターは適当に組合せることが出来る）を適合させる事によって創り出されるそれぞれの見える色に対して前記色において減少の水準を有するパターンを可能とする利点を提供する。

有利に、黒色ではない全ての着色剤の質量と、黒色又は暗色マスキング剤の質量との比は、前記着色剤の色の濃淡、強度及び純度の特性の関数として選ばれる。

### 【0010】

パルスビームを供給するレーザーとは、例えば、パルス又はQースイッチ操作で機能するレーザーである。レーザービームは強い電気的又は光りの励起を受けている固体又は気体のキャビティ内に発生するものである。レーザー源によって供給される出力は、例えば、その操作形式に依存する。次の様な形式の違いがある。

(1) 連続形式：励起力が変動せず、レーザー光線は中断せず、得られる力が時間の経過で変動しない。

(2) Qースイッチ形式：励起力が一定に維持され、レーザー光線は、キャビティ内に中断され、活性媒体中に貯えられ、次いで、瞬間的な強力波へと上昇しながら急激に放出される。

(3) パルス形式：励起力は非連続で、パルスの形態で供給され、得られるレーザーピークからの強い出力をキャビティ内に送り込ませるエネルギー波動を生起する。

### 【0011】

使用されたレーザーのタイプ：周波数倍器を持つYAG。

YAG/YVO <sub>4</sub>	二倍	三倍	四倍
1064又は1050nm	532nm	354nm	266nm

### パルス時間

ランプ励起YAG	ダイオード励起YAG	ダイオード励起YVO <sub>4</sub>	二倍YAG
200ns~300ns	30~50ns	≤10ns	30ns

## 【0012】

一定量のマスキング剤及び／又は着色剤の存在下で、パルス又はQ-スイッチ操作で供給されるレーザービームと波長及びパルス時間の適当な特性の組合された作用は、初期に黒色又は暗色であるゴム製品の少なくとも二種類の色でのマーキングを可能とする。

又、本発明は、その目的として、その表面上にレーザーによって創り出される着色マーキングを有し、以下の工程を有する方法によって得る事の出来るゴム製品に係る。

(1) マークが付けられる表面の少なくとも一部を形成する方法で該製品を製造する為に使用できる明るい色で着色されたゴム組成物を調製する工程であって、前記組成物が少なくとも一種のエラストマーと、混合後に前記組成物にその初期の色を与える、異なる明るい色の少なくとも二種の着色剤を有する工程、

(2) 先に得られた組成物中に、15 p p c (エラストマーの100部当り15質量部) 未満の量の暗色又は黒色マスキング剤を混入して、該ゴム組成物の初期の色を暗色化及び／又はマスクする工程、

(3) その表面に少なくとも該組成物を有する製品を構築又は成形する工程、

(4) 該マスキング剤との相互作用の為の適当な波長とパルス時間のパルスビームを供給するレーザーの手段によってマークを付けられる製品の表面にパターンの第一の部分を創り出す工程であって、得られる前記パターンが、着色剤のブレンドから得られる色を実質的に有し、この色が該製品の隣接表面の暗色又は黒色と対比するものである工程、

(5) 該パターンの第一の部分に、先の工程で得られたパターンの部分の色とは異なる色のパターンの第二の部分を、第一工程後に材料中に存在する着色剤の一種との相互作用の為の適当な波長とパルス時間のパルスビームを供給するレーザーの手段によって創り出す工程。

## 【0013】

本発明方法は、その表面に粗いゴム組成物を有する非加硫製品又はその表面に粗いゴム組成物を有する加硫製品のマーキングに適用しても良い。

十分な機械的特性（例えば、引張り弾性率）を有するゴム組成物に到達する為

には、前記組成物中に少なくとも一種の強化充填剤を導入することは公知である。この強化効果は、若しこの機能を満足するものであれば、着色剤の少なくとも一種によって得ても良く、或いは、相補的な強化充填剤の添加によって得ても良い。

本発明のマーキング方法では、レーザーパルスの周波数の増加が、着色パターンを創造する時間を実質的に減少させる。

明るい着色剤としては、特に、全ての白色充填剤、例えば、シリカ、アルミナ、クレー、アルミニウム及び／又はマグネシウム水和物及び酸化物、ベントナイト、タルク、チョーク、カオリン及び酸化チタンが適当である。本発明とは何らの不適合無しに、100 p p cまでの酸化チタンの使用が可能であることは驚くべきことである。

#### 【0014】

明るい着色剤としては、又、自然に着色した充填剤を含めて適當な着色充填剤、或いは、先の着色操作で得られるもの、例えば、シリカ又はアルミナがある。

本発明を実施する為には、明るい着色剤としては当業者に公知の如何なるタイプの着色剤も使用することが可能であり、この着色剤は有機又は無機着色剤であることが可能である。例えば、無機顔料としては、金属粉、特に、銅又はアルミニウム粉、又は様々な金属酸化物、シリケート、アルミネート、チタネート、鉄の酸化物又は水酸化物、異なる金属元素、例えば、コバルト、ニッケル、アルミニウム、亜鉛の混合酸化物が挙げられ、有機顔料としては、ジアリーライド キシリダイド(diarylide xylidide)及び銅フタロシアニンの様なコンプレックスが挙げられる。

#### 【0015】

本発明とその利点は、以下の実施態様の記述に照らして容易に理解されるであろう。

全ての実施例においては、タイヤの製造において包含することの出来る出発点（基本マトリックス）として同じゴム組成物が使用され、その組成は次の通りである。

(1) エラストマー 100部：天然ゴム、ポリブタジエン及びE P D M（エチレ

ン-プロピレン-ジエンターポリマー) のブレンド、

- (2) 強化充填剤としてシリカ 40 p p c (即ち、エラストマー 100 部当りシリカ 40 部)、
- (3) 可塑剤 15 p p c、
- (4) ステアリン酸 1 p p c、
- (5) 酸化亜鉛 3 p p c、
- (6) 硫黄 3 p p c。

#### 【0016】

N p p c とは、エラストマー混合物の 100 部当りの N 質量部を意味する。

最初の実施例では、先ず初めに、基本マトリックスに、100 p p c の酸化チタンと、このマトリックスにピンク色を与える 20 p p c の赤色顔料、Ciba DPP DP、が添加された。

次いで、ピンク色に対するマスキング剤の役割を果たし且つ組成物に「灰色がかったバラ」色を与える 5 p p c のカーボンブラック N 772 を添加した。

この組成物で 15 x 15 cm と 2.5 mm 厚のゴムシートを成形し、加硫した (加硫条件: 25 分間、150 °C、10 bar より大きい圧力)。

1064 nm の波長と 500 Hz の周波数の Q-スイッチ形式で使用される YAG レーザーで、12 A のランプ強度で且つ 100 mm/s の操作速度で、第一段階で、シートの「灰色がかったバラ」色に対比するピンクパターンを得た。

#### 【0017】

第二段階で、パターンの創出が、初期のピンク部分の上に第二の白の形成 (ピンクで極めて僅かに色付けされた白) によって完結された。この為には、二倍周波数 (即ち、532 nm の波長) の、500 ~ 1800 Hz の周波数の Q-スイッチ形式で、19 ~ 22 A の強度で、100 mm/s の走査速度で、YAG レーザー (ダイオード励起) が使用された。

周波数の値を調整することによって、ピンクに色付けされた白の異なる陰影を望み通りに得る事が出来る。

その他の実施態様は、出発点として同じ基本マトリックを採用し、比較結果は、赤色着色顔料を、緑色顔料の SARMA GUM 60D 又は青色顔料の Ciba microlein BCS

又は黄色顔料のSARMAGUM60A又はアルミニウム粉のSylber Lineで置換える事によって得られた。

### 【0018】

同じ組成物と着色顔料の異なる組合せで得られた様々な結果は、以下の表に纏められる。

マスキング剤	顔料1	顔料2	初期の色	第一のパターン	第二のパターン
カーボンブラック	赤色B R N	緑色G F N P	褐色状の黒色	紫色	緑色
カーボンブラック	赤色B R N	青色A 3 R	黒色	紫色	青色
カーボンブラック	赤色B R N	黄色3 G	褐色	橙色	黄色

### 【0019】

本発明方法で得られたそれぞれのマーキング（第一及び第二パターン）の色は、極めて広い範囲にわたって変化することが出来、例えば、赤色、橙色、緑色、黄色、青色の異なる陰影で変化することが出来、これらは金属化されている。

有利に、本発明方法によるマーキングを受けているゴム組成物は、例えば、移行の方法で、製品、特にタイヤの外側表面に、永久に適用されるゴムのシート又はフィルムを創り出すのに使用することが出来る。

パルス操作でのレーザービームの使用は、前記シート又はフィルムの初期の暗色又は黒色と対比する少なくとも二種の色を有する任意の所望のパターンをこのシート又はフィルム上に造り出すことを可能とする。

液体状でのこの組成物の使用としては、又、前記組成物の暗色又は黒色と対比する少なくとも二色のパターンでマークを付けられる製品、特にタイヤの表面を被覆する事が考えられる。

好ましくは、本発明方法によってマークされる暗色又は黒色ゴム組成物は、組成物中に、例えば、国際特許出願PCT/EP98/04150に定義されてい

る様なこの組成物とは非染色性の光安定性の耐光酸化系を混入することによって光酸化老化に対して保護される。

【0020】

タイヤのゴム組成物に適用されるここに開示の方法は、材料の初期の色とは異なる少なくとも二種の色を有する着色パターンを得る為に、一般に、プラスチック材料に容易に適合できる。

マークを保護する為には、更に、半透明な混合物の層で、マークされるゴム組成物を予め被覆することが可能である。この半透明混合物は、下の組成物上にマークを創り出す為に、レーザーによって供給されるパルスビームを通過させる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 00/00327A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B41M5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation or document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 21550 A (AAGAARD OLAV MARCUS ;DSM NV (NL); ELSHOUT WILHELMUS HENRICUS (NL)) 19 June 1997 (1997-06-19) claim 1 example 1	1-3,5-8
X	EP 0 841 187 A (BAYER AG) 13 May 1998 (1998-05-13) page 2, line 3 - line 38 page 9, line 1 - line 25 example 1	1-8
A	EP 0 684 144 A (SODIREP SARL) 29 November 1995 (1995-11-29) examples 11,12 claims 1,7,17	1-8

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority (claim(s)) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*E\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

25 April 2000

Date of mailing of the International search report

04/05/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5018 Patenttaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Martins Lopes, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.  
PCT/EP 00/00327

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 827 980 A (DAICEL CHEM) 11 March 1998 (1998-03-11) table 1 claims -----	1-8
A	EP 0 708 147 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 24 April 1996 (1996-04-24) table 2 claims -----	1-8
A	WITAN K: "FARBIGE LASERMARKIERUNGEN AUF KUNSTSTOFFTEILEN" F & M. FEINWERKTECHNIK MIKROTECHNIK MESSTECHNIK, DE, CARL HANSER GMBH, MUNCHEN, vol. 102, no. 10, 1 October 1994 (1994-10-01), pages LS75-77, XP000470671 ISSN: 0944-1018 the whole document -----	1-8

Form PCT/84/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. No.  
PCT/EP 00/00327

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9721550	A 19-06-1997	NL	1001784 C	04-06-1997
		AU	704581 B	29-04-1999
		AU	1041997 A	03-07-1997
		CN	1208376 A	17-02-1999
		CZ	9801678 A	11-11-1998
		EP	0868309 A	07-10-1998
		HU	9901261 A	30-08-1999
		JP	2000501042 T	02-02-2000
		PL	326974 A	09-11-1998
EP 0841187	A 13-05-1998	DE	19645940 A	14-05-1998
		JP	10140017 A	26-05-1998
EP 0684144	A 29-11-1995	FR	2720402 A	01-12-1995
		DE	69504238 D	01-10-1998
		DE	69504238 T	04-03-1999
EP 0827980	A 11-03-1998	CN	1176972 A	25-03-1998
		JP	11001596 A	06-01-1999
		US	5981647 A	09-11-1999
EP 0708147	A 24-04-1996	JP	8120133 A	14-05-1996
		DE	69503861 D	10-09-1998
		DE	69503861 T	21-01-1999
		US	5760120 A	02-06-1998

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.*	識別記号	F I	マークド(参考)
B 4 4 C	1/22	B 6 0 C	Z
B 6 0 C	1/00	B 4 1 M	S

F ターム(参考) 2H111 HA00 HA14 HA23 HA32  
4E068 AB00 DB07  
4F073 AA15 BA04 BB02 BB08 CA42  
CA46  
4F212 AB12 AB16 AF16 AH20 VA10  
VA11 VL19 VL22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**